

Exercice 1. CONTROLE DE LA QUALITÉ D'UN BIBERON (12 points) _ 23-PYCJ1G11

Partie A : Dosage spectrophotométrique des ions nitrate dans une eau

1. On cherche la longueur d'onde λ à choisir judicieusement pour procéder au titrage. Une solution ayant pour couleur la complémentaire de son maximum d'absorption, la solution étudiée (couleur jaune) admettra un maximum d'absorption dans le bleu.

On choisit donc de travailler à $\lambda = 440 \text{ nm}$.

2. La loi de Beer-Lambert précise que l'absorbance est proportionnelle à la concentration en espèce colorée. Ainsi, grâce à la droite d'étalonnage qui nous est fournie, on lit graphiquement $t_1 = 3,2 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.
3. On a, pour l'incertitude-type :

$$\frac{u(t_1)}{t_1} \sim 0,15 \implies u(t_1) \sim 0,15t_1 = 0,15 \times 3,2 \times 10^{-2}$$

D'où, $t_1 = (3,2(\pm 0,5) \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1})$.

Partie B : Dosage par titrage conductimétrique des ions nitrate

4. À l'étape 2, on mesure la conductivité en fonction du volume versé de dichromate de potassium.

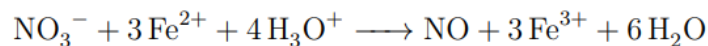
L'espèce titrante est donc le dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, et l'espèce titrée les ions fer (II) Fe^{2+} .

5. À l'équivalence, *i.e.* au changement de pente, on a :

$$\frac{n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{1} = \frac{n(\text{Fe}^{2+})_e}{6} \implies \boxed{n(\text{Fe}^{2+})_e = 6CV_E}$$

D'où, $n(\text{Fe}^{2+})_e = 6 \times 5,0 \times 10^{-2} \times 12 \times 10^{-3} = \underline{3,6 \text{ mmol}}$

6. La réaction étudiée est la suivante :



de réactif limitant NO_3^- . Ainsi, la réaction admet un avancement maximal $\xi_m = n(\text{NO}_3^-)$. Les ions fer (II) n'étant pas intégralement consommés, on aura ¹ :

$$n(\text{Fe}^{2+})_e = n(\text{Fe}^{2+})_{\text{tot}} - 3\xi_m \implies 3\xi_m = n(\text{Fe}^{2+})_{\text{tot}} - n(\text{Fe}^{2+})_e$$

On a donc bien, finalement,

$$\boxed{n(\text{NO}_3^-) = \frac{1}{3} (n(\text{Fe}^{2+})_{\text{tot}} - n(\text{Fe}^{2+})_e)}$$

7. On calcule donc :

$$n(\text{NO}_3^-) = \frac{1}{3} (4,0 \times 10^{-3} - 3,6 \times 10^{-3}) = \underline{0,1 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

Ou, en concentration massique :

$$\boxed{t_2 = \frac{m}{V} = \frac{n(\text{NO}_3^-)M(\text{NO}_3^-)}{V}} = \frac{0,1 \times 10^{-3} \times 62,0}{250,0 \times 10^{-3}} = \underline{0,33 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}}$$

1. On peut très bien faire un tableau d'avancement pour s'en convaincre.

8. On calcule l'incertitude-type sur t_2 :

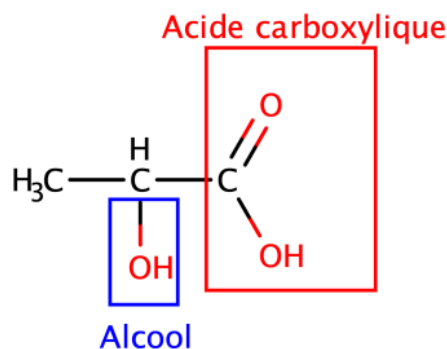
$$u(t_2) = 33 \times \sqrt{\left(\frac{0,2}{5,0}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{250}\right)^2 + \left(\frac{0,5}{12}\right)^2} = 1,9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

D'où, la concentration massique en ions nitrate vaut $t_2 = (33,0 \pm 1,9) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

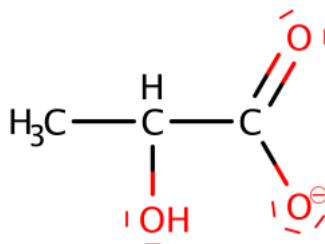
9. On remarque alors que les deux résultats obtenus, en prenant en compte leurs incertitudes, restent inférieurs à la concentration maximale autorisée par l'OMS. L'eau est donc potable.

Partie C : Combien de temps peut-on conserver un biberon ?

10. On entoure et nomme les groupes caractéristiques de la molécule d'acide lactique :



11. On représente l'ion lactate :



12. On a le diagramme de prédominance du couple acide lactique / ion lactate :



On remarque alors que dans le biberon ($\text{pH} = 6,2$) l'espèce prédominante est l'ion lactate.

13. La constante d'acidité d'un couple est la constante d'équilibre associée à la réaction de l'acide sur l'eau. Ainsi, on a :

$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]c^\circ}$$

14. On a :

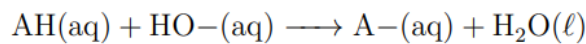
$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]c^\circ} \implies [A^-] = \frac{K_A[AH]}{[H_3O^+]}$$

Et comme $pK_{AH/A^-} = -\log(K_A)$ et $pH = -\log([H_3O^+])$, il vient :

$$[A^-] = \frac{10^{-3,9}}{10^{-6,2}}[AH] = 199,5[AH]$$

Et on a donc bien $[A^-] \approx 200[AH]$

15. On titre l'acide lactique par la soude, la réaction support du titrage est donc la suivante :



16. On cherche la concentration en masse d'acide lactique dans le lait de biberon. À l'équivalence, on a :

$$\frac{n(AH)}{1} = \frac{n(HO^-)}{1} \implies CV_L = c_B V_{BE} \implies C = \frac{c_B V_L}{V_{BE}}$$

Ce qui donne, en masse :

$$C_m = CM(AH) = \frac{c_B V_{BE}}{V_L} M(AH)$$

D'où,

$$C_m = \frac{2,0 \times 10^{-2} \times 12,2 \times 90,0}{40} = 0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \quad \mathbf{0,55 \text{ g/L}}$$

Le lait contient donc une concentration massique $C_m = 0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide lactique.

17. Le paramètre ayant une incidence sur la valeur de V_{BE} est le volume V_L de lait : en effet, c'est par cette mesure que l'on apporte l'espèce titrée.

Exercice 2. Batterie Lithium-Soufre (08 points) _ 24-PYCJ2ME1

1. Le Lithium

Q1. Par définition, un réducteur est une espèce qui cède des électrons.

Dans la réaction étudiée, le Lithium Li se transforme en ion Li^+ en cédant un électron ($Li(s) = Li^+(aq) + e^-$) donc il s'agit bien d'un réducteur.

Q2. Le Lithium étant le réactif limitant, d'après l'équation de réaction : $\frac{n(Li)_i}{2} = \frac{n(H_2)_{MAX}}{1}$.

$$\text{Or } n(H_2)_{MAX} = \frac{V(H_2)_{MAX}}{V_m} \text{ donc } V(H_2)_{MAX} = \frac{n(Li)_i}{2} \times V_m = \frac{m(Li)_i \times V_m}{2 \times M(Li)}.$$

$$\text{Donc } V(H_2)_{MAX} = \frac{0,5 \times 24,4}{2 \times 6,9} = 0,9 \text{ L}.$$

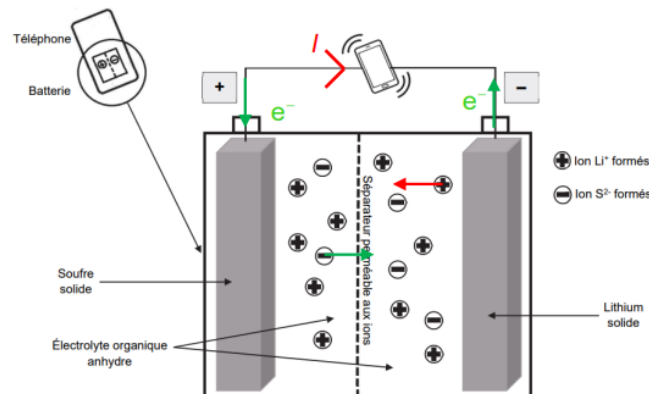
Il est donc fondamental d'utiliser un électrolyte organique anhydre (sans eau) car le Lithium réagirait avec l'eau et produirait du gaz ce qui ferait exploser la pile (sans parler des risques d'explosion avec la combustion du dihydrogène).

2. La batterie Lithium – Soufre (qu'on l'achève ou lui donne du paracétamol)

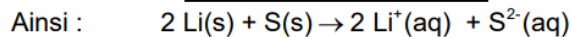
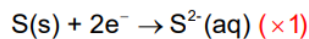
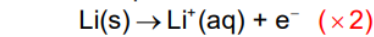
Q3. À l'électrode négative, des électrons sont fournis au circuit : il y a oxydation (perte d'électrons) selon l'équation $\text{Li(s)} \rightarrow \text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$ (avec \rightarrow au lieu de $=$ car c'est une réaction à l'électrode et pas une demi-équation).

À l'électrode positive, des électrons provenant du circuit sont consommés : il y a réduction (gain d'électrons) selon l'équation : $\text{S(s)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}(\text{aq})$.

Q4.



Q5. « Normalement », on obtient l'équation de fonctionnement de la pile en combinant les équations aux électrodes :



Mais l'énoncé nous précise que les ions réagissent pour former un précipité peu soluble dans l'eau ; on en déduit que finalement : $2\text{Li(s)} + \text{S(s)} \rightarrow \text{Li}_2\text{S(s)}$

Q6. L'énoncé nous rappelle que $Q = I \times \Delta t \Leftrightarrow \Delta t = \frac{Q}{I}$

$$\text{soit } \Delta t = \frac{3500 \text{ mAh}}{0,55 \text{ A}} = \frac{3500 \times 10^{-3} \text{ Ah}}{0,55 \text{ A}} = 6,4 \text{ h.}$$

Q7. Vu que $Q_{\text{massique}} = 300 \text{ mAh.g}^{-1}$, on en déduit que 1 g de matière active a une capacité de 300 mAh. Par proportionnalité, pour avoir une capacité de 3500 mAh, il faut $\frac{3500}{300} = 11,6 \text{ g}$ soit environ 12 g.

De même, par proportionnalité, la durée d'utilisation ramenée à 1 g de matière active est : $\frac{6,4}{11,6} = 0,55 \text{ h.}$

Q8. Déterminons la capacité d'une pile Lithium – Soufre contenant 1 g de Soufre (on considèrera le Lithium en excès). **on démontre que S est le réactif limitant**

Par définition, $Q = n(\text{e}^-) \times N_A \times e = n(\text{e}^-) \times F$

D'après l'équation à l'électrode de Soufre, $\text{S(s)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}(\text{aq})$ donc $\frac{n(\text{e}^-)}{2} = \frac{n(\text{S})_i}{1}$

$$\text{Donc } Q = 2 \times n(\text{S})_i \times F = 2 \times \frac{m(\text{S})_i}{M(\text{S})} \times F$$

$$\text{soit } Q = 2 \times \frac{1,0}{32,1} \times 96500 = 6,0 \times 10^3 \text{ C}$$

$$\text{Or } 1 \text{ mAh} = 3,6 \text{ C donc } Q = \frac{6,0 \times 10^3}{3,6} \text{ C} = 1,7 \times 10^3 \text{ mAh}$$

$$\text{On en déduit que } Q_{\text{massique}}(\text{S}) = 1,7 \times 10^3 \text{ mAh.g}^{-1}$$

$$\text{En reprenant le raisonnement de Q6 : } \Delta t = \frac{Q}{I}$$

$$\text{Soit ici } \Delta t = \frac{1,7 \times 10^3 \text{ mAh}}{0,55 \text{ A}} = \frac{1,7 \text{ Ah}}{0,55 \text{ A}} = 3,1 \text{ h}$$

Cette valeur est environ 6 fois supérieure à celle de la batterie Lithium – ion étudiée précédemment.